

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49170

(P2001-49170A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 D 179/00		C 0 9 D 179/00	4 J 0 3 8
7/12		7/12	A
201/00		201/00	

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-224144

(22) 出願日 平成11年8月6日 (1999.8.6)

(71) 出願人 393000881

株式会社マルアイ

山梨県西八代郡市川大門町2603番地

(72) 発明者 倉本 憲幸

山形県米沢市林泉寺2丁目2-48-5

(72) 発明者 中村 典子

山梨県西八代郡市川大門町2603 株式会社
マルアイ内

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

Fターム(参考) 4J038 CG031 CG13 DJ001 KA09

LA02 LA04 LA06 MA08 NA20

PB09 PC08 PC10

(54) 【発明の名称】 導電性インキまたは導電性塗料とその製造方法並びに導電性インキを充填した筆記具

(57) 【要約】

【課題】 基材の特性を失うことなく、安価で信頼性が高く、かつ容易に優れた導電加工を行う方法として、水の完全分離が可能な導電性インキまたは導電性塗料の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも (a) アニリンまたはアニリン誘導体を重合する工程、(b) 酸化重合反応液に両性溶媒を加えて生成したポリアニリン類重合体を凝集し、液体成分を分離除去する工程、(c) ポリアニリン類重合体との親和性が水よりも大きい両性溶媒と合成樹脂溶液を加え、固形分から水を含む液体成分を分離除去する工程、(d) 固形分を合成樹脂溶液に分散する工程、を含む導電性インキまたは導電性塗料の製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも (a) アニリンまたはアニリン誘導体を界面活性剤存在下、水性溶媒中で化学酸化剤を用いて重合する工程、(b) 酸化重合反応液に両性溶媒を加えて生成したポリアニリン類重合体を凝集し、液体成分を分離除去する工程、(c) ポリアニリン類重合体との親和性が水よりも大きい両性溶媒と合成樹脂溶液を加え、ポリアニリン類重合体と合成樹脂からなる固形分から水を含む液体成分を分離除去する工程、(d) 固形分を合成樹脂溶液に分散する工程、を含むことを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 の方法により製造されたものであることを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料。

【請求項 3】 含水率が 1 wt% 以下であることを特徴とする請求項 2 の導電性インキまたは導電性塗料。

【請求項 4】 固形分濃度が 10～60 wt% であることを特徴とする請求項 2 ないし 3 のいずれかの導電性インキまたは導電性塗料。

【請求項 5】 固形分濃度が 90 wt% 以上であることを特徴とする請求項 2 ないし 3 のいずれかの導電性インキまたは導電性塗料。

【請求項 6】 請求項 2 ないし 5 のいずれかの導電性インキまたは導電性塗料を塗布して得られることを特徴とする導電性塗膜。

【請求項 7】 請求項 2 ないし 5 のいずれかの導電性インキまたは導電性塗料を合成樹脂、フィルム、紙、プリント基板、繊維などに印刷、塗布、または浸漬加工して得ることを特徴とする導電性複合材料。

【請求項 8】 請求項 2 ないし 5 のいずれかの導電性インキまたは導電性塗料が充填されていることを特徴とする筆記具。

【請求項 9】 少なくとも導電性インキまたは導電性塗料の充填部と導電性インキまたは導電性塗料の流出部を有することを特徴とする請求項 8 の筆記具。

【請求項 10】 少なくとも導電性インキまたは導電性塗料の充填部、ポンプ部、および導電性インキまたは導電性塗料の流出部を有することを特徴とする請求項 8 または 9 の筆記具。

【請求項 11】 ポンプ部が、流出部としてのペン先端部を押す筆圧によって流出部と充填部とを連通させる構造を備えていることを特徴とする請求項 10 の筆記具。

【請求項 12】 充填部と流出部とに接触するフェルト状軸心を有することを特徴とする請求項 8 または 9 の筆記具。

【請求項 13】 充填部では、あらかじめ吸収体に導電性インキまたは導電性塗料が染み込まされており、導電性インキまたは導電性塗料がフェルト状軸心を毛細管現象により浸透してペン先に到達する構造を備えていることを特徴とする請求項 12 の筆記具。

【請求項 14】 ポリアニリン類重合体を必須成分とし

て含有する導電性インキまたは導電性塗料であって、含水率が 1 wt% 以下であることを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、導電性インキまたは導電性塗料の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、該方法により得られる導電性インキまたは導電性塗料、また、それらを充填した筆記具に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 従来よりエレクトロニクス分野において、基板や電子部品上にアース又は導電処理を施す方法としては、導線を配線する方法が一般的となっている。また、特殊な方法としては、金属繊維、金属粉末などを樹脂に練り込んだ導電ペースト、金属テープ、カーボン粉末を練り込んだ導電ゴム等を目的個所に設置する方法がある。さらに、導電性を付与したインキを印刷、または浸漬（ディッピング）して配線とする方法も知られており、このような導電性インキは上記の導電ペースト同様に、カーボンや金属の粉末を樹脂中に混練することにより得られる。

【0003】 しかし、近年のエレクトロニクス分野の発展により、上記の配線方法はいずれにおいても問題が生じているのが現状である。たとえば、導線を用いる導電処理方法は、近年急速に小型化、軽量化している電子部品の加工においては作業性が悪く、適さない。また、ペーストを使用する方法では、樹脂の機械的強度や耐熱性が不十分である、コストが高いなどの問題があり、やはり相応しくない。さらに、導電性インキでは、塗布後の導電成分粒子の脱落による汚染、導電性の低下、粒子の偏りによる導電性のばらつき、機械的強度の低さ等の問題がある上、塗布の方法が、印刷、浸漬などに限られており、小型化に伴い要求される、より微細な配線の設置が不可能であった。

【0004】 一方、エレクトロニクス分野で、同様に問題となる静電気については、帯電防止のために、均一な導電性が得られるポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどのπ電子共役系導電性高分子が注目されてきた。しかし、多くの導電性高分子が空気中で不安定である上、一般的に不溶、不融であるため、これまでは、現実的には実用化が不可能とされてきた。このような状況下で、ドーブされたポリアニリン類重合体が空気中で安定であることが見出され、可溶化する方法が提案された。

【0005】 可溶性ポリアニリン類重合体としては、界面活性剤をドーパントとして取り込んで得られるものや、界面活性剤構造を持つもの、または界面活性剤とアニリンの塩から合成されるものなどが報告されている。中でも界面活性剤存在下でアニリン、またはその誘導体

を化学酸化剤により酸化重合し、水および又は有機溶剤に可溶化されたポリアニリン又はポリアニリン誘導体

(特開平6-279584号公報)が安定で、容易に得られることで知られる。しかし、このようなポリアニリン類重合体の製造方法では、溶媒として用いられる水がぬけきらずに残留してしまうため、導電性インキまたは導電性塗料の作成の際にインキバインダー樹脂への分散性が悪くなり、乳化等により二層分離したり、不均一になったりするという問題があった。

【0006】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、基材の特性を失うことなく、安価で信頼性が高く、かつ容易に優れた導電加工を行う方法として、水の完全分離が可能な導電性インキまたは導電性塗料の製造方法を提供する。また、同時に、合成樹脂溶液に該ポリアニリン類重合体を分散することを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料を提供することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、以下の通りの発明を提供する。

【0008】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、少なくとも(a)アニリンまたはアニリン誘導体を界面活性剤存在下、水性溶媒中で化学酸化剤を用いて重合する工程、(b)酸化重合反応液に両性溶媒を加えて生成したポリアニリン類重合体を凝集し、液体成分を分離除去する工程、(c)ポリアニリン類重合体との親和性が水よりも大きい両性溶媒と合成樹脂溶液を加え、ポリアニリン類重合体と合成樹脂からなる固形分から水を含む液体成分を分離除去する工程、(d)固形分を合成樹脂溶液に分散する工程、を含むことを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料の製造方法を提供する。

【0009】また、この出願の発明は第2には、上記の方法により得られることを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料を提供する。さらに、この出願の発明は第3には該導電性インキまたは導電性塗料の含水率が1wt%以下であること、第4には固形分濃度が10～60wt%であること、第5には固形分濃度が90wt%以上であることをその態様としている。

【0010】また、この出願の発明は、第6には前記導電性インキまたは導電性塗料を塗布することを特徴とする導電性塗膜や、第7には前記導電性インキまたは導電性塗料を合成樹脂、フィルム、紙、プリント基板、繊維などに印刷、塗布、または浸漬加工して得ることを特徴とする導電性複合材料を提供する。

【0011】そして、この出願の発明は、第8には導電性インキまたは導電性塗料が充填されていることを特徴とする筆記具を提供し、第9には、その態様として、少

なくとも前記導電性インキ(または導電性塗料)の充填部と流出部を有すること、第10には、少なくとも導電性インキ(または導電性塗料)充填部、ポンプ部、および流出部を有すること、第11には、ポンプ部が、ペン先での筆圧によって流出部とインキ充填部とを連通させる構造を備えていること、第12には、少なくとも導電性インキ(または導電性塗料)充填部と流出部とフェルト状軸心を有すること、そして第13には、あらかじめ充填されている吸収体に導電性インキ(または塗料)が染み込み、導電性インキ(または塗料)がフェルト状軸心を毛細管現象により浸透してペン元に到達する構造を備えていることをその筆記具の態様として提供する。

【0012】また、この出願の発明は、ポリアニリン類重合体を必須成分として含有する導電性インキまたは導電性塗料であって、含水率が1wt%以下であることを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料をも提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】この出願の発明はまず、少なくとも(a)アニリンまたはアニリン誘導体を界面活性剤存在下、水性溶媒中で化学酸化剤を用いて重合する工程、(b)酸化重合反応液に両性溶媒を加えて生成したポリアニリン類重合体を凝集し、液体成分を分離除去する工程、(c)ポリアニリン類重合体との親和性が水よりも大きい両性溶媒と合成樹脂溶液を加え、ポリアニリン類重合体と合成樹脂からなる固形分から水を含む液体成分を分離除去する工程、(d)固形分を合成樹脂溶液に分散する工程、を含むことを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料の製造方法を提供するが、この発明は、これら(a)～(d)の工程のみに限らず、例えば(b)の工程の後に洗浄工程を設けてもよい。(a)工程で使用する界面活性剤は、とくに限定されないが、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、中性界面活性剤のいずれを用いることも可能であるが、より高い可溶性を得るためには、ドデシルベンゼンスルホン酸などの長鎖アルキルベンゼンスルホン酸を用いることが好ましい。

【0014】アニリンは、基本的には重合してパラ位で頭一尾結合した直鎖状高分子を形成するが、窒素原子が還元された状態のアミンと酸化状態のイミン、またはこれらにプロトンが付加した構造をとりうる。また、アニリン誘導体の例としては、N-アルキルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、1-アミノピレン、o-フェニレンジアミンなどがあげられる。この出願の発明におけるアニリンの構造は、どのようなものであってもよく、ここに例示したものに限定されない。

【0015】化学酸化剤は、過硫酸アンモニウムや過酸化水素水、塩化第二鉄などの酸化剤が使用できるが、コストや取り扱いの面から、過硫酸アンモニウムが好ましい。また、反応溶媒としては、水、有機溶媒、もしくはその混合液を用いることができるが、コストや取り扱い

の面から、水を使用するのが好ましい。

【0016】(b)工程において加える両性溶媒とは、有機溶媒とも水とも混合する溶媒を指し、具体的にはアセトンやメタノールなどが例示される。また、(c)工程で使用される両性溶媒はポリアニリン類重合体に対する親和性が水よりも高いものであれば、特に制限されない。たとえば、ジメチルホルムアミド、メタノール、ジメチルスルホキシドなどがあげられる。(c)および

(d)工程で添加する合成樹脂は、インキバインダーとして使用されるものであり、とくに限定されないが、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ビニル系樹脂、ニトロセルロースなど繊維素誘導体、カゼイン等から選ばれる。被着基材、導電性成分などの条件に合わせて、適宜1種または2種以上の混合物として選択することが可能である。これらの樹脂をアセトン、トルエン、酢酸エチルなどの有機溶媒に溶解し、合成樹脂溶液とする。

【0017】この出願の発明において、導電性インキの含水率はなるべく低いことが好ましく、特に1wt%以下、さらには0.5wt%以下にすることによりフィルムに対する定着性の優れたインキが得られるので好ましい。用途や目的特性に応じて含水率を調整すればよい。

【0018】また、この導電性インキにおいて、合成樹脂およびポリアニリン類重合体(導電性高分子)から成る固形分の濃度は特に限定されないが、インキ全量に対して10~60wt%がよく、とくに20~40wt%であれば、グラビア印刷、フレキソ印刷、浸漬加工、あるいはコーターやスプレー等を用いた塗布などに適した油性タイプ、水性タイプ、UVまたは電子線乾燥タイプの導電性インキが得られて、好ましい。さらに、固形分濃度が高くなり、90wt%以上とした場合はオフセット印刷、シルクスクリーン印刷などに適した油性タイプ、水性タイプ、UVまたは電子線乾燥タイプの導電性インキまたは塗料として好ましい。一般的には、固形分が10wt%以下では安定な塗膜が得られず、60wt%以上ではインキとしての流動性を失う。

【0019】この固形分中におけるポリアニリン類重合体の含有量は、特に限定されないが、固形分全量に対して1~50wt%が好ましい。含有量が1wt%未満の場合は、塗膜の表面抵抗が $10^{10}\Omega/\square$ 以上になり、アースや導電処理としての十分な効果が得られず、50wt%以上では、耐摩耗性、耐剥離性、耐熱性など、塗膜の強度が十分に得られない。用途に応じて導電性インキ(または導電性塗料)の流動性や要求される表面抵抗などを考慮して決定すればよい。

【0020】さらに、着色剤としては、カーボンブラック、酸化チタン等の無機顔料、キナクリドンバイオレット等のキナクリドン系、ハンザイエロー10G等の不溶性アゾ顔料、フタロシアニンブルー等の有機顔料等が用

いられる。

【0021】両者を分散させる方法としては、とくに限定されず、ミキサーやミルなどの一般的に使用される混合装置を用いてもよいし、超音波ホモジナイザー、強制攪拌機、マグネットスタラーなどを用いてもよい。

【0022】また、この出願の発明では、導電性インキまたは導電性塗料を塗布することを特徴とする導電性塗膜も提供する。導電性インキまたは導電性塗料の塗布方法としては、一般的に行われる方法が適用できる。具体的には、刷毛塗り、スピンコート、ディッピング(浸漬)、噴霧、様々な印刷加工などがあげられる。もちろんこれらの方法に限定されない。この出願の発明による導電性塗膜は酸性成分などの不純物の溶出がなく、腐食の抑制や汚染を防止する上で好ましい。

【0023】さらに、この出願の発明は、導電性インキまたは塗料を合成樹脂、フィルム、紙、プリント基板、繊維などに印刷、塗布、または浸漬加工して得ることを特徴とする導電性複合材料を提供する。印刷、塗布、浸漬の方法や条件はとくに限定されず、必要に応じて塗料の濃度、塗布回数や浸漬時間を変化させ、導電層の厚さや層の数等を調整できる。

【0024】そして、この出願の発明の導電性インキまたは塗料が充填されていることを特徴とする筆記具は、導電性インキを筆記具の形態で含有することにより、あらゆる基板や電子部品上に自在にアースまたは導電処理を施すことを可能とするものである。一般的にペン、万年筆、マーカーなどの名称で呼ばれる筆記具が例示され、大きさ、太さ、長さ、形状などは限定されない。この出願の発明である方法によって得られる導電性インキまたは導電性塗料が充填されていればよく、その充填方法も、ペン先からの吸い込み式、軸上部からの滴下、注入、カートリッジの装着などが例示されるが、どのようなものであってもよい。少なくとも導電性インキ(または導電性塗料)充填部と流出部、あるいは図1(a)に示すように、導電性インキまたは導電性塗料の充填部

(1)、流出部(2)、ポンプ部(4)を有していればよく、さらにポンプ部が、ペン先端部(ペン先:3)での筆圧によって流出部(2)と充填部(1)とを連通させる構造を備えていてもよい。また、充填される導電性インキまたは導電性塗料を筆記具内部で均一にかくはんするために充填部には充填部の内径よりも小さい径の球やチップなどを入れておいてもよい。なお、このかくはん子(5)の形状は、球、柱、板状他ランダムな形状であってもよく、限定されない。また、かくはん子(5)の材質も限定されないが、導電性インキまたは導電性塗料に使用される有機溶剤への耐久性が高く、さらに、かくはん子の比重が筆記具を振動させることにより、かくはんが起りうる程度に導電性インキや導電性塗料よりも重いことが好ましい。

【0025】またこの筆記具は、一般的にフェルトペン

と呼ばれるような構造で、図 1 (b) に示すように、少なくとも導電性インキ（または導電性塗料）充填部

(1) と流出部 (2) とフェルト状軸心 (7) を有するものであってもよく、その場合、充填部にあらかじめ吸収体 (8) に導電性インキ（または導電性塗料）が染み込まれており、導電性インキ（または導電性塗料）がフェルト状軸心 (7) を毛細管現象により浸透して、ペン先 (3) に到達する構造を備えていてもよい。

【0026】また、この場合吸収体は、天然繊維、ポリエステルなどの合成繊維、海绵状の天然物、スポンジ状あるいはフォーム状の高分子材料など、この出願の発明の導電性インキまたは導電性塗料を吸収しやすいものであれば、何でもよく、とくに限定されない。

【0027】さらに、ここに例示される構造の筆記具の場合、フェルト状軸心は、導電性インキ（または塗料）が染み込み、毛細管現象により浸透して、ペン先に到達することが可能であれば、材質、硬さ、形状、寸法などは限定されない。

【0028】以上に例示されたこの発明の筆記具は、さらに、インキ充填部がペン軸（図 1-6）に覆われていてもよく、その場合、筆記の際にはこの軸部分を握る、または装置に装着するなどして、導電性インキまたは導電性塗料を塗布できる。もちろん、このペン軸内が直接導電性インキの充填部であってもよいし、ペン軸の中にさらに導電性インキの充填部が内包されていてもよい。

【0029】これらの筆記具の充填部およびペン軸部の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ABS 樹脂などの樹脂の他、アルミニウムなどの金属があげられる。インキに使用される樹脂や溶剤、ペンの形状、設置される装置の形状などに合わせて選択できるものである。

【0030】もちろん、この出願の発明の筆記具は、以上に例示した形態に限定されるものではない。また、この筆記具は、電子部品等の自動組み立て装置内に単独、または複数組み込まれた状態で使用することも可能である。

【0031】また、これらの筆記具に充填される導電性インキまたは導電性塗料の粘度や固形分濃度に規定はなく、溶媒や充填剤によってその組成を変更し、筆記しやすいように調整したり、目的に応じて濃縮したりしてもよい。

【0032】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは*

* 言うまでもない。

【0033】

【実施例】（実施例 1）

(a) 工程：可溶性ポリアニリンの合成

アニリン 1mol、ドデシルベンゼンスルホン酸 1mol、および蒸留水 4000ml を混合し、5℃以下に冷却したまま攪拌し、過硫酸アンモニウム 1.25mol の水溶液 1000ml を加えて反応を開始する。12 時間以上放置し、反応を完了させる。

(b) 工程：ポリアニリンの凝集

このポリアニリン重合液にアセトンを加えると、可溶性ポリアニリンの沈殿が得られた。この沈殿をアセトン／水混合溶媒で 2 回洗浄した。

(c) 工程：固形分からの水分除去

得られたポリアニリンにジメチルホルムアミド 1000ml とアクリル系樹脂溶液（アクリル系樹脂 10wt%、トルエン／酢酸エチル／メチルエチルケトン混合溶媒 90wt%）300g を加え、ポリアニリンとアクリル系樹脂からなる固形分から水を含む液体成分を除去した。

(d) 工程：固形分の合成樹脂溶液への分散

ポリアニリンとアクリル系樹脂からなる固形分 10wt% をアクリル系樹脂 10wt%、トルエン／酢酸エチルを主とした混合溶媒 80wt% と混合し、サンドミルを用いて分散した。

【0034】インキの含水率をカールフィッシャー水分率計により測定した。また、インキを酢酸エチル／水で抽出し、水相をイオンクロマトグラフィーにて分析した。得られたインキをポリエステル樹脂にグラビア印刷機を用いて印刷し、JIS K-6911 により表面抵抗値を測定した。

（実施例 2）実施例 1 における洗浄工程を行わず、インキを作成、印刷、評価した。

（比較例 1）実施例 1 における (c) 工程を行わずに、実施例 1 同様にインキを作成、印刷、評価した。

（比較例 2）実施例 1 における洗浄工程と (c) 工程を行わずに、実施例 1 同様にインキを作成、印刷、評価した。

【0035】実施例 1～2、比較例 1～2 の結果を表 1 に示す。イオンクロマトグラフィーの分析結果については、検出された陰イオンとその量、および陰イオン界面活性剤の総量について示した。その他のイオンについては検出されなかった。

【0036】

【表 1】

	含水率 wt%	陰イオン ppm	陰イオン界面活性剤 ppm	表面抵抗値 Ω/\square	塗膜の 状態
実施例 1	0.46	SO_4^{2-} (0.5)	4.6	10^5	良好
実施例 2	0.34	SO_4^{2-} (2.5)	4.2	10^4	良好
比較例 1	9.0	SO_4^{2-} (1.4)	8.0	10^7	不均一
比較例 2	7.2	SO_4^{2-} (22)	8.8	10^6	白濁

【0037】以上より、(c)工程により水分除去を行った導電性インキ（実施例1、2）では、含水率が0.5wt%以下まで低下し、低い表面抵抗値が得られた。また、各導電性インキを用いた塗膜の状態は、(c)工程を行ったもの（実施例1、2）で良好であり、(c)工程を行わず、含水率が高かったもの（比較例1、2）では、不均一な塗膜や、白濁した塗膜となった。

【0038】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明の方法によって、導電性インキを容易にかつ安価に製造できる。また、この発明の方法により製造される導電性インキを用いて印刷することにより、表面抵抗値が小さく、表面状態が良好な導電性塗膜が得られる。さらに、得られたインキを充填した筆記具を用いることにより、簡便に導電性インキや導電性塗料を、細かな範囲に、希望の*

* 形状で、手軽に塗ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明に係わる筆記具を例示したものである。(a)は請求項8～11に係る発明を例示した概念図であり、(b)は請求項12～13に係る発明を例示した概念図である。

【符号の説明】

- 1 インキ充填部
- 2 インキ流出部
- 3 ペン先
- 4 ポンプ部
- 5 かくはん子
- 6 ペン軸
- 7 フェルト状軸心
- 8 吸収体

【図1】

